

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭54—33589

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 F 8/00

識別記号

⑥日本分類  
26(3) F 0

庁内整理番号  
6779—4J

④公開 昭和54年(1979)3月12日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 11 頁)

④共重合性高分子単量体の製造方法

①特 願 昭53—83629

②出 願 昭47(1972)2月15日

優先権主張 ③1971年2月22日③アメリカ国(US)④117.733

⑥特 願 昭47—15937の分割

⑦発 明 者 ラルフ・ミルコビッチ

アメリカ合衆国イリノイ州ネイ

パービル・ラーク・レーン1508

同

ムトング・トーマス・チアング

アメリカ合衆国イリノイ州パロ  
ス・ハイツ・シーダー・レーン  
12863

⑧出 願 人 シーピーシー・インターナシヨ  
ナル・インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国ニュージャージ  
ー州エングルウッド・クリフス  
・インターナショナル・プラザ  
(番地無し)

⑨代 理 人 弁理士 江崎光好

明 細 書

1. 発明の名称 共重合性高分子単量体の製造方法

2. 特許請求の範囲

少なくとも1種類のオレフィン系不飽和アニオン重合性単量体をアニオン重合開始剤の存在のもとに重合せしめて狭い分子量分布及び5,000ないし50,000の範囲の分子量を有する単官能性リビングポリマーを形成せしめてリビングポリマーを製造し、場合によりリビングポリマーをアルキレンオキシド又は1,1-ジフェニルエタレンを以てキャッピング処理し、次いで単官能性リビングポリマーをハロゲン含有エポキシド又はアクリリルハライド、メタクリリルハライド、ビニルハロアルキルエーテル、ハロアルカノイック酸のビニルエステル及びエビハロヒドリンよりなる群から選んだハロゲン含有ビニル化合物と反応せしめることを特徴とする共重合性高分子単量体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重合体、特に共重合体、さらに特別

の意味で、本発明は種々多様の性質を有する或る種のグラフト共重合体製造するために必要とする共重合性単量体の製法に関するものである。

とくに、線状の共重合体性幹および比較的均一な分子量の該幹の1体化部分を占める重合体性側鎖を有するグラフト共重合体であつて、該幹に対する該側鎖の隣接対の結合点が少なくとも約20個の繰返し単位の該幹の非訪答セグメントで隔てられている共重合体が製造される。

また、リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより該リビング重合体を末端化して重合可能な単量体を形成し、そして該単量体を重合することからなる方法のために使用される単量体の製法が提供される。

さらに、重合可能な部分を有するハロゲン含有化合物と反応させることにより一官能性リビング重合体を末端化することからなる、重合可能な重合体性単量体を製造する方法が開示される。

天然および合成の、大抵の重合体は互いに非相溶性である。特定の用途に特別の良好な性質をもつ重合体がだんだん用いられてきたからこれは漸増的に明瞭となつたし、そして各重合体の異つた良好な性質を生成物に加える目的で1対の該重合体を組合わせる努力を行なつてきた。あまりしはしばではないが、生成配合物が不安定性を示し、そして多くの場合に2種の重合体の望ましい性質が完全に失われたから、これらの努力は不成功に終つた。ポリエチレンはたとえば、ポリイソブチレンと非相溶性であり、そして2種の配合物はいずれのホモ重合体よりも貧弱な物理的性質を有する。これらの欠陥は初めに不適切な混合処方に帰因したが結局、欠陥はたんに固有の非相溶性によるものであると結論づけられた。これは正確な説明であるといまでは認められるが、該非相溶性の一般的性格は現在ですら幾分か不明瞭のまゝである。極性はその要素であると考えられ、即ち2種の極性重合体は極性重合体および非極性重合体よりも相溶性であ

りがちである。また、2種の重合体はもし相溶性であるなら構造的および組成物的に幾分か似ていなければならない。さらに、特別の対の重合体は2種の重合体の相対割合の或る種の範囲内のみ相溶性でありうるし、その範囲外では非相溶性である。

重合体対の非相溶性の事実を一般に受け入れるにも拘わらず、創意手段に大いに興味があり、従つて重合体の組合わせの有利な性質を1つの生成物に組みこむる。

この目的を達する1つの方法はブロックまたはグラフト共重合体を製造することを含む。この仕方では、通常互いに非相溶性の2種の異つた重合体セグメントが化学的に1部に結合してある種の強制的な相溶性を与える。多くの場合、ブロックまたはグラフト共重合体はホモ重合体またはランダム共重合体に通常見られない性質の組合わせを有する。

然しながら、ブロックまたはグラフト共重合体はアニオン重合をしやすい単量体のみを用い

うるからブロック重合体の場合に制限をうけるし、そしてこれは多くの潜在的重合体セグメントを減ずる。従来使用のグラフト共重合体の場合、常に、実質量のホモ重合体(元のホモ重合体幹またはグラフト単量体のいずれかの)の存在下により特徴づけられる。該ホモ重合体が存在する程度に、これは希釈剤として役立つのみならず、グラフト共重合体に形成するのに求められる所望の性質の有効性を本質的に損う。

本発明の目的は予定の分子量の側鎖を有し、ホモ重合体を比較的含まずそして物理的性質の新規な組合わせを有するグラフト共重合体を製造するための高分子単量体の製法を提供するものである。

本発明はまた、制御された分子量の、単量体単位当り1個の重合可能基を有し、遊離基、イオンまた重合反応に対して反応性の、重合可能な単量体を提供する。

本発明の目的は、線状の共重合体幹および、比較的均一な分子量を有する重合体性側鎖を有

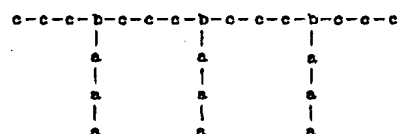
するグラフト共重合体、しかも該幹に対する該側鎖の隣接対の結合点が少なくとも約20個の繰返し単量体単位の、該幹の非訪客セグメントにより隔てられるような共重合体を製造するための高分子単量体の製法により達せられる。

グラフト共重合体は重合体性側鎖が初めアニオン重合法によつて製造される点で従来利用されるものと異つている。該方法はハロゲン含有化合物と反応させることによりリビング重合体を末端化しうるし、そして適切な末端化剤を選択することにより、重合可能な末端基を有する重合体をうる。この重合体自体をさらに重合して上記の型のグラフト共重合体を形成しうる。選択的に、通常比較的分子量の才2の化合物と高分子量の重合可能な化合物との共重合でまたこの型のグラフト共重合体を生ずる。

この型のとくに有用なグラフト共重合体は共重合体幹および重合体性側鎖が熱力学的に非相溶性である。共重合体性幹および重合体側鎖の非訪客重合体性セグメントが該重合体セグメン

トに対応する重合体の物理的特性をグラフト共重合体に与えるのに充分な程度に大きいときに、該グラフト共重合体が得られる。一般に、この目的に、幹のまたは側鎖の部分であるかどうかにかかわらず、重合体セグメントは本質的に少なくとも約20個の非訪客の繰返し単量体単位、好ましくは少なくとも50個の繰返し単量体単位からなるべきである。

本発明の高分子単量体から製造されるグラフト共重合体は、唯一の側鎖が共重合体骨格に共重合した時はT型(T type)構造をとると考えられる。しかしながら1個以上の側鎖が重合体骨格に共重合した時は、次式に例示する結合型(comb-type)を有するものとして特徴づけることができる。



(ただし、"a"は、少なくとも1種の実質的

タクリロニトリル、有機イソシアネート、たとえば低級アルキル、フェニル、低級アルキルフェニルおよびヘロフェニルイソシアネート、有機ジイソシアネート、たとえば低級アルキレン、フェニレンおよびトリレンジイソシアネート、低級アルキルおよびアリルアクリレートおよびメタクリレート、低級オレフィン、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクタン酸ビニル、オレイン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニル低級アルキルエーテル、ビニルピリジン、イソブレン、ブタジエンおよび低級アルキレンオキシドが含まれる。"低級"の用語は8個またはそれより少ない炭素原子を含有する有機基を意味する。

該アニオン重合用の触媒はアルカリ金属アルキル、(アルキルは低級アルキル即ち、8個またはそれ以下の炭素原子を有するものである)である。ブチルリチウム、とくにsec-ブチルリチウムが好ましい。低級アルキルリチウムお

な鎖状重合体の物理的特性を明白に示すのに充分な分子量を有する実質的に鎖状な均一分子量の重合体または共重合体を表わし、"b"は重合体骨格に重合して付いている側鎖"a"に化学的に結合している反応重合末端基を表わし、"c"は重合体の物理的特性を明白に示すのに充分な分子量を有する中断されていないセグメントを有する重合体骨格である)。

上記のように、グラフト共重合体の製造は重合可能な単量体のアニオン重合で始まる。大抵の場合に、該単量体はオレフィン性基を有するものであるが、エポキシまたはテオエポキシ基でありうる。

アニオン重合をうけやすい単量体は周知でありそして本発明はすべてアニオン重合可能な単量体の使用を想定する。この例にはスチレン、α-メチルスチレン、アクリルアミド、N,N-低級アルキルアクリルアミド、N,N'-ジ低級アルキルアクリルアミド、アセナフタレン、9-アクリルカルバゾール、アクリロニトリル、メ

および低級アルキルナトリウムがとくに有用である。他の適当な触媒にはイソプロピルリチウム、エチルナトリウム、n-プロピルナトリウム、n-ブチルカリウム、n-オクチルカリウム、n-ブチルリチウム、エチルリチウム、t-ブチルリチウムおよび2-エチルヘキシルリチウムが含まれる。アルカリ金属アルキルは市販品であるかあるいは既知の方法で製造されうる。フェニルリチウム、フェニルナトリウムなどをまた触媒として使用しうるし、そして同様にプロモベンゼンおよび適切なアルカリ金属との反応によつて有利に使用しうる。

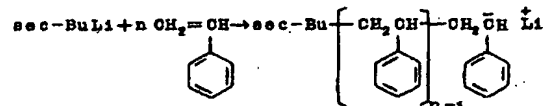
触媒量はリビング重合体の分子量を決定するから、アニオン重合で重要な要素である。もし単量体の量に対して少量の触媒を用いると、リビング重合体の分子量は、多量の触媒を用いる場合よりも大きい。一般に、有機アニオンの特性的な色が保たれるまで単量体に触媒を滴下し(そのとき、選択せる添加順序で)、次に計算量の触媒を加えることが推奨される。予備的に

添加することは汚染物を破壊するのに役立ち、そしてより良好な重合の調節を行なわせる。

アニオン重合は湿分および他の汚染物を排除するように、細心に調節せる条件下で行なわれなければならない。単量体および触媒を新たに精製しそして重合を行なう装置は細心に洗浄にすべきである。反応成分を精製しおよび反応装置を洗浄とするための技術は周知でありそしてここに示す必要はない。アルカリ金属触媒を単量体に加えるかあるいは単量体を触媒に添加しうる。一般に溶剤を用いて熱移動および触媒と単量体との適切な混合を容易とする。溶剤は不活性であるべきである。炭化水素、およびエーテル、たとえばベンゼン、トルエン、ジメチルエーテル、ジグリム、グリム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンおよび*n*-ヘプタンが好ましい。重合温度は単量体に左右される。スチレンの重合を一般に僅かに室温以上で行なうが、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合を好ましくは $-80^{\circ}\text{C}$ で行

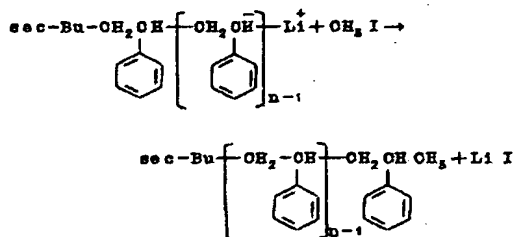
なり。アニオン重合の温度は臨界の特性でない。

重合生成物はいわゆる“リビング重合体”であり、即ち、重合体の化学で用いる言語の通常の意味で、末端化されていないことであるが、さらに重合をも含めてさらに反応をうけやすいことである。スチレンを $\text{sec-BuLi}$ で重合する場合に、下式でアニオン重合を説明する：



もしスチレンを上記リビング重合体に加えると、重合を新たに起こしそしてもはや単量体性スチレンが残留しなくなるまで鎖が成長する。選択的に、もしブタジエンの如き他の異性化アニオン重合可能な単量体を加えると、上記リビング重合体はブタジエンの重合を開始しそして最終リビング重合体はポリスチレンセグメントおよびポリブタジエンセグメントからなる。ヘロゲン

含有化合物と反応させることによりリビング重合体を末端化しうる。上記リビング重合体の活性化剤による末端化(terminate)は下式によつて説明される：



リビング重合体は比較的均一な分子量によつて特徴づけられ、即ち、平均的リビング重合体中の分子量分布はきわめて狭い。分子量分布がきわめて広い典型的重合体に比して著しい。

本発明の高分子単量体より製造されるグラフト共重合体の重要な特長はグラフト共重合体の側鎖の分子量の均一性でありおよびこの分子量の均一性は該グラフト共重合体の全合成中のオリゴマーとして製造されたりリビングポリマーに固

有である。本発明のとくに好ましい実施の態様は約5,000ないし約50,000の平均分子量を有する側鎖を含有するグラフト共重合体である。

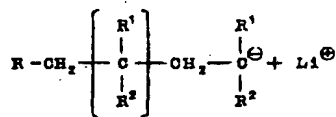
リビング重合体は重合可能なオレフィン性基またはエポキシまたはチオエポキシ基のいずれかを含有するヘロゲン含有化合物と反応させることにより末端化される。適当なヘロゲン含有末端化剤にはアルキル基が6個またはそれ以下の炭素原子を含有するビニルヘロアルキルエーテル、アルカン酸が6個またはそれ以下の炭素原子を含有するヘロアルカノイック酸のビニルエステル、ヘロゲン化アリル、エビヘロヒドリン、アタリリルハライド、メタクリリルハライド、ヘロマレイン酸無水物、ヘロマレイン酸エステル、ヘロゲン化ビニルおよびヘロビニルシランを含む。ヘロゲン基はクロロ、フルオロ、ブロモまたはアイオド基でありうるし；好ましくはクロロ基である。

上記型の末端化剤によるリビング重合体の末

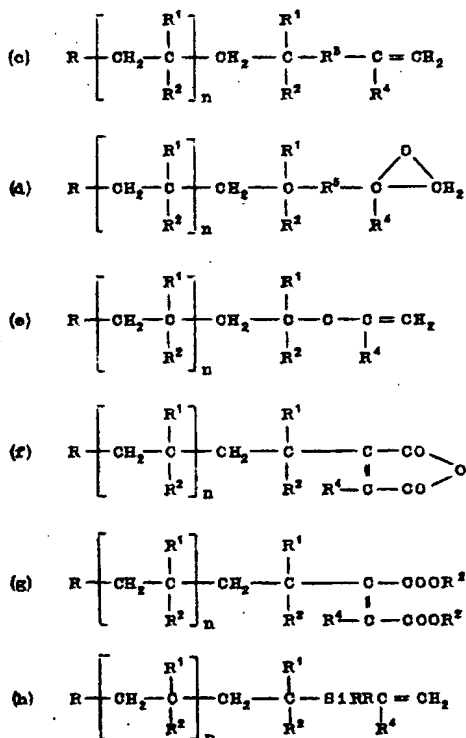
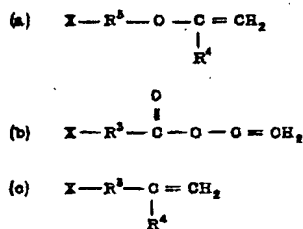
端化はたんにリビング重合体を製造する程度でリビング重合体の溶液に末端化剤を加えることにより達成される。反応は即時でありそして収量は理論的である。触媒の量に関して僅かにモル過剰の末端化剤を用いるが反応はモル対モルの基準で進行する。

次の化学式は本発明の実施によつてなされる典型的な反応を例示する。

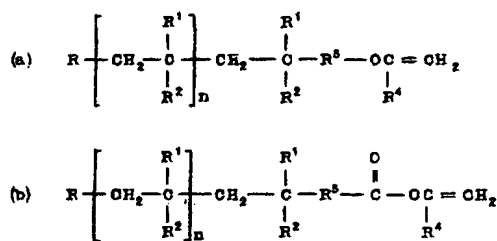
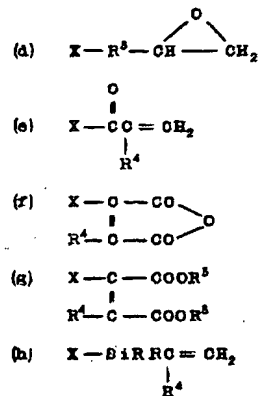
リビング重合体



末端化剤



特開 昭54-33589 (6)

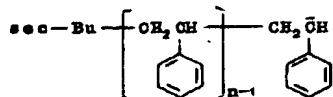


(上記式中、 $R, R^1, R^2, R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ水素、低級アルキル基およびアリール基からなる群から選ばれる。好ましくは、 $R$  は  $\alpha$ -ブチルのような低級アルキル基、 $R^1$  は水素またはメチル基、 $R^2$  はフェニル基、 $R^3$  は水素または低級アルキレン基、および  $R^4$  は水素または低級アルキル基である。)

ある場合に、リビング重合体および製造する単量体の性質の故に、あるいは末端化剤の性質の故に、低級アルキレンオキサイド、(即ち8個またはそれ以下の炭素原子を有するもの)またはジフェニルエタレンの如き反応成分でリビング重合体を“キャップリング”することが推奨される。この“キャップリング”反応はまたリビング重合体であるが、末端化剤の官能基または活性水素と反応しやすさの少ない生成物を生ずる。たとえば、アクリルクロライドはその精造中に塩素原子が存在するから末端化剤として作用するが、また末端重合体鎖中にカルボニル基を与えそしてこのカルボニル基が第2のリビング重

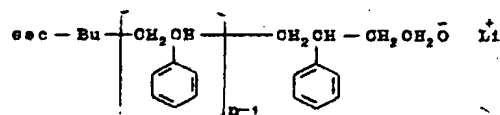
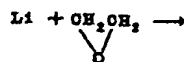
合体により攻撃のための中心を与えうる。末端化剤としてアクリリルクロライドの使用は、もしリビング重合体を初めにキャッピングし、次にアクリリルクロライドと反応させるなら、ずつと容易となる。生成リビング重合体は実質的に純粋なエステルであり、即ちアクリロクロライドの分子により末端化されたリビング重合体である。もしこの中間段階でキャッピング剤を用いないなら、生成重合体は期待の分子量の2倍を有するかあるいは塩素を含有するし、これはリビング重合体がオ2のリビング重合体とまたはアクリリルクロライドの活性水素の1つと反応させることにより末端化されたことを示している。

とくに好ましい末端化剤はエチレンオキシドである。それはリビング重合体と反応し、オキシランの分解が下記のように置る：



モル過剰の無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などと共にグリコールまたはジアミンを重合することにより、生成グリコールを共重合体に交換しうる。これはまたジイソシアネートと反応してポリウレタンを形成しうる。ジイソシアネートはたとえば、400の平均分子量を有するポリエチレングリコールとモル過剰のフェニレンジイソシアネートとの反応生成物でありうる。

本発明による高分子単合体を使用する共重合の他の実施の態様において、有機エポキシドを、エポキシまたはチオエポキシ末端基を含有する末端化リビング重合体と共重合する。生成グラフト共重合体は少なくとも約20個、好ましくは少なくとも約30個の有機エポキシド繰返し単位の非妨害セグメントをもつて特徴づけられる。好ましい有機エポキシドにはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、シクロヘキセンエポキシドおよびステレンオキシド、(即ち8個ま



上式は sec-ブチルリチウムによるステレンの重合で製造されたリビング重合体とキャッピング試薬としてエチレンオキシドとの反応を示す。

キャッピング反応は末端化反応の場合のように、重合温度でリビング重合体にキャッピング試薬を加えることによりきわめて簡単に行なわれる。反応は直ちに起る。末端化試薬の場合のように、触媒量に関してキャッピング試薬の値かにモル過剰を用いる。

末端化試薬としてエピクロロヒドリンを用いるときに、水性水酸化ナトリウムと共に加熱することによりこの末端エポキシ基を相当するグリコールに変換しうる。製造しうる高分子量ジカルボン酸と反応させることにより、たとえば

たはそれ以下の試薬原子を有する)ものを含む。

末端化剤としてハロマレイン酸無水物またはハロマレイン酸エステルを用いるときに、生成重合体は加水分解によりカルボキシル基に変換しうるエステル基を含有する。生成ジカルボキシル共重合体をグリコールまたはジアミンと共重合してグラフト共重合体構造を有するポリエステルおよびポリアミドを形成しうる。

上記末端化試薬とリビング重合体との反応でリビング重合体でないが目体さらに重合可能である生成物を生ずることが認められる。該他の重合は末端化試薬の二重結合またはグリコール部分またはエポキシ部分によつて進行しうるし、従つて末端化試薬はグラフト共重合体の形成時にYとして作用する。該グラフト共重合体はその構造は従来技術のグラフト共重合体に一般に一致するが、従来技術のグラフト共重合体の製造法よりも著しく異つた仕方では製造されることが認められる。さらに、それらは構造的に、有意義に異つている。本発明以前に、縦状“棒”

を合成し、次にこの幹上にグラフトし、重合体鎖を成長することによりグラフト共重合体を製造し、そして最終結果はいくつかのぶらさがつた重合体鎖を有する幹であつた。一方には、初め該ぶらさがつた重合体鎖（リビング重合体）を合成し、次に該重合体鎖の末端部分を幹に重合することにより本発明のグラフト共重合体を製造する。即ち、ぶらさがつた鎖、即ち側鎖を初めに合成し、次に幹を合成する。側鎖は幹の一体化部分である。明らかに、2個の型のグラフト共重合体が一般に互いに似ているが、有意味に異つた方法で製造するが故のみならず、また本発明のグラフト共重合体中のぶらさがつた重合体鎖が比較的均一でかつ最少の長さを有し、および各々幹の一体化部分をなすが故に、そして幹が成る種の最少長さの重合体性セグメントを含有するが故に、それらのグラフト共重合体は異つた組成を有する。これらの特性は該新規なグラフト共重合体に固有の有利な性質に本質的に帰因する。

なら、そのポリスチレンセグメントは夫々本質的に少なくとも約20個の繰返し単量体単位から構成されねばならない。重合体性セグメントの物理的性質およびその最少大きさの間のこの関係はすべてのグラフト共重合体の重合体性セグメントに適用しうる。一般に、グラフト共重合体中に重合体の物理的性質が現われることと関係をもつ重合体性セグメントの最少大きさは約20個の繰返し単量体単位からなるものである。好ましくは、前記のように、共重合体性幹のおよび側鎖の重合体性セグメントは約80個よりも多い繰返し単量体単位から本質的になる。これらの重合体性セグメントは自体ホモ重合体でありうるしあるいは共重合体でありうる。該グラフト共重合体はメチルメタクリレート、ラウリルメタクリレートおよび重合可能なオレフィン性基を含有する求端化ポリスチレンを共重合することにより製造されうる。該グラフト共重合体の幹の非訪客重合体性セグメントはメチルメタクリレートおよびラウリルメタクリレー

さに記載せるように、本発明の高分子単量体より製造されるグラフト共重合体は独得の性質および独得の性質の組合わせを有する。これらの独得の性質および性質の組合わせは非相溶性の重合体セグメントを強制的に相溶性とする新規な方法により可能となる。ポリスチレンの有利な性質をポリメチルアクリレートの有利な性質と組合わせうるが、これら2種の重合体は通常互いに非相溶性でありおよびそれらのたんなる物理的混合物は非常に小さい強度を有しそして有用でない。1つの生成物にこれらの有利な性質を組合わせるために、異つた重合体性セグメントが比較的大きいセグメントとして存在することが必要である。ポリスチレンの性質は重合体が本質的に少なくとも約20個の繰返し単量体単位となるまで明白とならない。この同一の関係はグラフト共重合体中に存在する重合体性セグメントに適用する、即ち、もしポリスチレンセグメントを含むグラフト共重合体がポリスチレンの有利な性質により特徴づけられる

トの共重合体性セグメントである。

約20個よりも少ない繰返し単量体単位を有する重合体性セグメントを含むグラフト共重合体は、にも拘わらず、多くの用途に有用であるが、好ましいグラフト共重合体は種々の重合体性セグメントが少なくとも約20個の繰返し単量体単位を有するものである。

示されるように、グラフト共重合体はその製造時に用いる特定の単量体に、およびまた特定のグラフト共重合体内の種々の重合体セグメントの分子量に左右されて種々多様の物理的性質によつて特徴づけられるが、これらのすべてのグラフト共重合体は最少で、強靱で可撓性の自己支持性フィルムとして有用である。これらのフィルムは食品包装材料、農産物の漁網布、販売のため陳列する商品の保護包装として用いられる。

本発明は下記の実施例によつてさらに説明される。各場合に、すべての材料は純粋であるべきでありそして反応混合物を乾燥しおよび汚染



物を含まないように注意を払うべきである。他に述べない限りすべての部および量は重量に基づく。

#### 実施例 1

40℃で1滴のジフエニルエチレンの溶液を薄赤色を保つまでペンタン中の $\pi$ -ブチルリチウムの12%溶液で部分的に処理し、その時点でさらに30cc(0.04モル)の $\pi$ -ブチルリチウム溶液を、次いで31.2g(3.0モル)のステレンを加える。重合混合物の温度を50分間40℃に維持し、その際に8cc(0.08モル)のビニル-2-クロロエチルエーテルで処理することによりリビング重合体を末端化する。メタノールにベンゼン溶液を加えることにより生成重合体を沈殿しそして重合体を伊過により分離する。気相浸透圧法により測定して、その数平均分子量は7,200(理論値: 7,870)でありそしてその分子量分布は非常に狭い、即ち $M_w/M_n$ は1.06よりも小さい。

1.06よりも小さい。

#### 実施例 3

##### エビクロロヒドリンで末端化せるポリステレンの製造

リビングポリステレンのベンゼン溶液を実施例1で製造しそして10g(0.10モル)のエビクロロヒドリンで処理することにより末端化する。末端化ポリステレンをメタノールで沈殿しおよび伊過により分離する。気相浸透圧法で示されるその分子量は8660(理論値: 7,757)でありそしてその数平均分子量分布は非常に狭い。

#### 実施例 4

##### ビニルクロロアセテートで末端化せるポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)の製造

2500ccのテトラヒドロフラン中の557g(3.0モル) $\alpha$ -メチルスチレン溶液を、薄赤色を保つまで、ペンタン中の $\pi$ -ブチルリチウムの12%溶液で滴下処理する。その際に、 $\pi$ -ブチル溶液のさらに15.0cc(0.05モル)

#### 実施例 2

##### ビニルクロロアセテートで末端化せるポリステレンの製造

40℃で2500ccのシクロヘキサン中のジフエニルエチレンの1滴の溶液を、薄赤色を保つまでシクロヘキサン中の $\pi$ -ブチルリチウムの12%溶液で部分的に処理し、その時点でさらに18cc(0.024モル)の $\pi$ -ブチルリチウムを、次いで31.2g(3.0モル)のステレンを加える。重合混合物の温度を50分間40℃に維持し、その際に8cc(0.040モル)のジフエニルエチレンの処理によりリビングポリステレンをキヤツピングし、次に6cc(0.08モル)のビニルクロロアセテートで処理することにより末端化する。メタノールにシクロヘキサン溶液を加えることにより生成重合体を沈殿しそして重合体を伊過により分離する。気相浸透圧法により測定して、その数平均分子量は12,000(理論値: 13,265)でありそして分子量分布は非常に狭い、即ち $M_w/M_n$ は

を加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の温度を-80℃に下げ、そしてその温度で50分後に、5.6ccのジフエニルエチレンを加える。生成重合物を5.0cc(0.04モル)のビニルクロロアセテートに注入しそして末端化ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)をメタノールで沈殿しそして伊過で分離する。気相浸透圧で測定して、その数平均分子量は14,280(理論値: 12,065)でありそして分子量分布は非常に狭い。

#### 実施例 5

##### アリルクロライドで末端化せるポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)の製造

2500ccのテトラヒドロフラン中の $\alpha$ -メチルスチレン472g(4.0モル)の溶液を、薄赤色を保つまでヘキサン中の $\pi$ -ブチルリチウムの12%溶液で滴下処理する。この $\pi$ -ブチルリチウムのさらに50ccを加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の温度を-80℃に低下し、そしてこの温度で50分後に、4.5g(0.06モル)のアリルクロライドを加える。赤色が殆

んど即座に消失し、リビング重合体の末端化を示している。生成せる無色の溶液をメタノールに注入して末端化ポリ(α-メチルスチレン)を沈殿し、これは気相浸透圧法で、11,000(理論値: 12,500)の数平均分子量を有することを示している。

#### 実施例 6

##### メタクリリルクロライドで末端化せるポリスチレンの製造

2500 ㎺のベンゼン中の 0.2 ㎺のジフェニルエチレン溶液に、薄い赤褐色を保つまでヘキサン中のローブチルリチウムの 12 ㎺溶液を滴下する。このローブチルリチウム溶液のさらに 24 ㎺(0.081 モル)を加え、次に 41.6 ㎺の(4.0 モル)スチレンを加えると、オレンジ色を呈する。外部冷却によりおよびスチレンを加える速さを調節することにより 40℃の温度を維持する。すべてのスチレンを加えてのちに 50 分間この温度を維持し、次に 20℃に低下し、その際に 4.4 ㎺(0.1 モル)のエチレンオ

ルフエノキシポリエトキシエタノール(乳化剤)の溶液に、ワーリング・ブレンダー中で激しく攪拌しつつ、実施例 1 のポリスチレン生成物 50 ㎺およびエチルアクリレート 70 ㎺の溶液を加える。生成分散液を室温でページし、次に 65℃で攪拌しつつ加熱し、その際に、0.1 ㎺の過硫酸アンモニウムを加えて重合を開始する。その際に、200 ㎺のエチルアクリレートおよび 2 ㎺の水溶性過硫酸アンモニウム 0.5 ㎺を 5 時間に亘つて滴加し、その温度をその間 65℃に維持する。生成グラフト共重合体エマルジョンをガラス板上に注加しそして可塑性の自己支持性フィルムに室温で風乾する。ポリスチレンを溶解するシクロヘキサンで抽出することによりポリスチレンセグメントを遠脱してフィルムを示し、蒸発時のシクロヘキサン抽出分は残渣を生じない。

#### 参考例 8

##### ビニルクロロアセテートで末端化せるポリ(α-メチルスチレン)およびアクリル酸エ

キシドを加えると、溶液を無色とする。10 ㎺(0.1 モル)のメタクリリルクロライドと反応させることによりリビング重合体を末端化する。生成重合体は気相浸透圧法で示される 10,000 の数平均分子量を有する。

上記処方でアクリリルクロライドをメタクリリルクロライドでおきかえて、ポリスチレン紙上にアクリル酸エステル末端基を与える。

実施例 1~6 は末端化リビング重合体の製造を示す。これらを参考例 7~14 の処方で出発材料として用いてグラフト共重合体を製造する。末端化リビング重合体はグラフト共重合体中の側鎖として現われ、末端化リビング重合体の重合可能な末端基はグラフト共重合体の幹の一体化部分として終る。

#### 参考例 7

##### ビニル-2-クロロエチルエーテルで末端化せるポリスチレンおよびアクリル酸エチルからのグラフト共重合体の製造

500 ㎺の脱イオン化水中の 1.5 ㎺のオクテ

##### ルのグラフト共重合体の製造

ビニルクロロアセテートで末端化しかつ 12,600 の平均分子量を有するポリ(α-メチルスチレン)50 ㎺およびアクリル酸ブチル 450 ㎺の 1,000 ㎺のトルエン中の溶液を 70℃で室温でページし、次に 1 ㎺のアゾビスイソブチロニトリルで処理した。温度を 70℃で 24 時間維持してグラフト共重合体の溶液を生成し、これをガラス板上にフィルムとして注型する。乾燥フィルムは僅かに粘糊でおよび、シクロヘキサンによる抽出および上記のようにシクロヘキサン抽出分の蒸発でポリスチレンセグメントを含有することを示す。

#### 参考例 9

##### エビクロロヒドリンで末端化せるポリスチレンおよびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

エビクロロヒドリンで末端化しかつ 10,000 の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー(macromer)20 ㎺の 1,000 ㎺のトルエン中の

-70℃での溶液に、8gのイソブチレンを加える。45℃の三塩化硼素エチルエーテル溶液を徐々に添加し、間中その温度を-70℃に維持する。触媒を加えるにつれて重合が起りそしてすべての触媒を加えてしまつてのちに殆んど直ちに完了する。トルエンを蒸発しそしてメタノールで残留固体を洗浄することによりグラフト共重合体をうる。

#### 参考例 10

#### エビクロロヒドリンで末端化せるポリスチレンおよびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

-70℃で塩化メチル1,000ccに、エビクロロヒドリンで末端化し、10,000の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー10gを加える。-70℃に維持せるこの溶液に、400ccの塩化メチル中の2gの塩化アルミニウム溶液および90gのイソブチレンを同時に添加する。これらの添加に要する時間は1時間でありおよびこの終りに重合は實質的に完了する。

の2,4-トリレンジイソシアネートを加えそしてさらに8時間同一の条件下で重合を継続する。

エビクロロヒドリンで末端化しかつ12,000の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー200gの100ccのテトラヒドロフランおよび100ccの水中溶液にpHを2.0に調整するのに充分な量の無水酢酸を添加する。生成溶液を65℃で8時間かきまぜ、グリコール蒸へのエボキシ基の完全な加水分解を生ずる。

60ccのテトラヒドロフラン中の上記ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート60gの溶液、上記ポリスチレングリコール60gおよび100ccのテトラヒドロフランの混合物0.6gのカーボナートと共に混合びんに入れる。びんの栓をし、窒素でページしそして8時間65℃で水浴に入れてグラフト共重合体を生成する。その一部をガラス板上に注加しそして可撓性の弾性フィルムに風乾する。これを少片に切断しそして150℃でかつ20~30psiでフィルムに成形し、この抗張力は1500

psiであるとする。

#### 参考例 11

#### エビクロロヒドリンで末端化せるポリスチレンマクロマーおよびポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートのグラフト共重合体の製造

600ccのテトラヒドロフランに2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール290gを溶解し、この溶液を窒素でページし、次にジフェニルメタンジイソシアネートに構造的に類似しかつアブジョン・コンパニからイソネート14.3gとして利用できる液体ジイソシアネート14.4g(0.05モル)を加えることによりポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートを製造する。これらの反応成分を含有するびんの栓をしそして50℃で水浴に入れ、約30rpmで転回する。8時間後に、上記液体ジイソシアネートをさらに7.2g(0.025モル)を加えそしてさらに8時間反応を続ける。この点で4.55g(0.05モル)

psiであるとする。

#### 参考例 12

#### ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートおよびポリスチレングリコールのグラフト共重合体の製造

2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール67gおよび参考例11で言及せる液体ジイソシアネート4.5g(0.015モル)の混合物を含有する反応びんの栓をし、窒素でページし、そして65℃で8時間水浴に入れる。生成の高分子量のポリウレタングリコールを室温に冷却しそして8,600の平均分子量を有するポリスチレングリコール(参考例11のように製造)45gおよび550ccのテトラヒドロフランを加えそしてびんを栓する。窒素でページしてのちに、5.8g(0.023モル)の上記液体ジイソシアネートを加えそしてびんを65℃で8時間回転する。ガラス板上に沈着しかつ風乾することによりグラフト共重合体を可撓性の弾性フィルムとして析出する。

その抗張力は 1,000 psi である。

参考例 13

メタクリルクロライドで末端化せるポリスチレンマクロマーおよびアクリル酸エチルのグラフト共重合体の製造

メタクリルクロライドで末端化しかつ実施例 6 で製造せる 10,000 の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー 21g、アクリル酸エチル 28g およびアソビスイソブチロニトリル 0.055g の混合物を窒素中で製造しそして無酸素下で 67℃ で 18 時間維持する。生成物は強靱で、乳白色の材料であり、140℃ で成形して清澄、強靱で透明なシートを与えうる。

参考例 14

アリルクロライドマクロマーで末端化せるポリ(α-メチルステレン)およびエチレンからのグラフト共重合体の製造

アリルクロライドで末端化しかつ実施例 5 のように製造せる 27,000 の平均分子量を有するポリ(α-メチルステレン) 20g の 100

特開 昭54-33589 (11)

cc のシクロヘキサン中の溶液を製造しそしてヘキサン中の 0.645M のジエチルアルミニウムクロライド 5.5 cc およびバナジウムオキシトリクロライド 2 cc で処理し、次にエチレンで 30 psi に加圧する。この系を 50℃ で約 1 時間窒素中に攪拌し、その後に重合体材料が溶媒から沈降する。それを伊過により回収しそして強靱かつ可塑性の薄い透明フィルムに加圧する。

代理人 江 崎 元 封